



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) **EP 1 044 673 A1**

(12) **DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

(43) Date de publication:
18.10.2000 Bulletin 2000/42

(51) Int Cl.⁷: **A61K 7/02**

(21) Numéro de dépôt: **00400916.3**

(22) Date de dépôt: **03.04.2000**

(84) Etats contractants désignés:
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE**
Etats d'extension désignés:
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorité: **16.04.1999 FR 9904815**

(71) Demandeur: **L'OREAL
75008 Paris (FR)**

(72) Inventeurs:
• **Chevalier, Véronique
94440 Villecresnes (FR)**
• **Hurel, Valérie
91190 Gif sur Yvette (FR)**

(74) Mandataire: **Lhoste, Catherine
L'OREAL-DPI
6 rue Bertrand Sincholle
92585 Clichy Cédex (FR)**

(54) **Composition cosmétique sous forme anhydre comprenant une dispersion de particules de polymère stabilisées en surface**

(57) La présente invention se rapporte à une composition notamment cosmétique ou dermatologique, pour le soin et/ou le maquillage de la peau, se présentant sous forme anhydre comprenant une phase grasse liquide et une dispersion de particules de polymère dispersées et stabilisées en surface dans la phase grasse liquide, et au moins une matière colorante, la phase

grasse liquide, contenant une phase liquide volatile et une phase liquide non volatile, la phase non volatile ayant un paramètre de solubilité $\delta_h \leq 5$. Cette composition permet d'obtenir sur la peau un film souple, confortable, non gras, permettant de camoufler les taches, les dischromies et la couperose de la peau.

L'invention a aussi pour objet un procédé de camouflage des taches et autres dischromies de la peau.

EP 1 044 673 A1

BEST AVAILABLE COPY

Description

[0001] La présente invention a trait à une composition sous forme anhydre pour le soin et/ou le maquillage de la peau aussi bien du visage que du corps humain, contenant un polymère dispersible dans une phase grasse et une matière colorante. Cette composition destinée aux domaines cosmétique et dermatologique permet notamment le camouflage des taches (vitiligo), des défauts de pigmentation de la peau, des dischromies (angiomes) et de la couperose. Cette composition présente, en outre, des propriétés remarquables de résistance à l'eau et de non transfert.

[0002] Cette composition peut se présenter notamment sous forme de pâte, de gel ou de crème plus ou moins fluide et être un fond de teint, une composition teintée de soin de la peau, de protection solaire, de bronzage artificiel de la peau ou de maquillage du corps ou encore un fard à paupières ou à joues, un produit anti-cerne.

[0003] Pour camoufler les taches, notamment de vieillesse, dûes à une mélanogénèse altérée, les défauts de pigmentation de la peau, les dischromies, la couperose, les irrigations diffuses (apparitions de petits vaisseaux sanguins sous la peau) et les télangiectasies, on utilise généralement des fonds de teint à pouvoir couvrant élevé. Ces fonds de teint contiennent généralement des phases grasses telles que des cires et des huiles, des pigments et/ou charges et, éventuellement des additifs comme des actifs cosmétiques ou dermatologiques. Ils peuvent aussi contenir des produits dits "pâteux", de consistance souple, permettant d'obtenir des pâtes colorées à appliquer au pinceau, au doigt ou à l'éponge.

[0004] Ces compositions, lorsqu'elles sont appliquées sur la peau, présentent l'inconvénient de transférer, c'est-à-dire de se déposer au moins en partie, en laissant des traces, sur certains supports avec lesquels elles peuvent être mises en contact, et notamment un vêtement ou la peau. Il s'ensuit une persistance médiocre du film appliqué, nécessitant de renouveler régulièrement l'application de la composition de fond de teint. Par ailleurs, l'apparition de ces traces inacceptables notamment sur les cols de chemisier écarte certaines femmes de l'utilisation de ce type de produit.

[0005] Dans le document EP-A-709083, il est décrit des fonds de teint contenant des silicones volatiles et une résine de silicone à structure tridimensionnel, présentant des propriétés de "sans transfert". Malheureusement, ces fonds de teint améliorés ont l'inconvénient de laisser sur la peau, après évaporation des huiles de silicone, un film qui devient inconfortable au cours du temps (sensation de dessèchement et de tiraillement), écartant encore certaines femmes de ce type de produits. Pour améliorer le confort de ces produits, on pourrait leur ajouter des huiles non volatiles siliconées ou non, mais dans ce cas particulier, on perdrait en efficacité "sans transfert".

[0006] Plus récemment, on a envisagé dans le document EP-A-775483 des compositions pour la peau sous forme de dispersion aqueuse de polymère filmogène. Ces compositions présentent de bonnes propriétés de "sans transfert" et de rémanence à l'eau. Malheureusement, ces films présentent l'inconvénient d'être inconfortables au cours du temps, après évaporation de l'eau.

[0007] Par ailleurs, il n'existe pas à ce jour de moyen simple et durable dans le temps pour cacher les taches des mains et du corps des êtres humains, ne tachant pas les vêtements, résistant à l'eau, à la sueur et au sébum.

[0008] Il subsiste donc le besoin d'une composition ne présentant pas les inconvénients ci-dessus, et ayant notamment des propriétés de camouflage des taches et autres dischromies de la peau, irrigations sanguines diffuses, durable dans le temps, tout en ayant des propriétés de "sans transfert" remarquables, même lors d'une pression ou d'un frottement prononcé, ne desséchant pas la peau sur laquelle elle est appliquée, aussi bien lors de l'application qu'au cours du temps.

[0009] La demanderesse a constaté, de façon tout à fait surprenante, que l'utilisation d'une phase grasse liquide particulière dans laquelle sont dispersées et stabilisées des particules de polymère permettait d'obtenir une composition cosmétique ou dermatologique, conduisant à un dépôt cohésif couvrant et camouflant, de très bonne tenue, ne transférant pas du tout, résistant à l'eau, à la sueur et au sébum, tout en étant très agréable à l'application et à porter tout au long de la journée. Le dépôt est notamment ni gras, ni sec, flexible et non collant.

[0010] La présente invention a donc pour objet une composition susceptible d'être appliquée sur la peau se présentant sous forme anhydre, comprenant une phase grasse liquide, des particules de polymère dispersées et stabilisées en surface dans ladite phase grasse liquide et une matière colorante, la phase grasse liquide contenant une phase liquide volatile et une phase liquide non volatile, la phase non volatile ayant un paramètre de solubilité $\delta_h \leq 5 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$ et le rapport, en poids, phase volatile/phase non volatile allant de 2 à 25.

[0011] Par "phase grasse liquide", on entend tout milieu non aqueux liquide à température ambiante (25°C) et pression atmosphérique (760 mm de Hg). Par "phase liquide volatile", on entend tout milieu non aqueux susceptible de s'évaporer au contact de la peau en moins d'une heure, à température ambiante et pression atmosphérique. Cette phase volatile comporte notamment des huiles ayant une pression de vapeur non nulle, à température ambiante et pression atmosphérique, allant en particulier de 10^{-3} à 300 mm de Hg (0,13 Pa à 40 000 Pa). Les huiles ne satisfaisant pas à cette condition doivent être considérées comme des huiles non volatiles.

[0012] Pour un rapport en poids de phase volatile/phase non volatile, rapport noté R, inférieur à 2, on obtient sur la peau un film qui ne sèche pas, qui est pois-

seux et qui transfère. Le camouflage n'est donc pas rémanent. Pour un rapport R supérieur à 25, on obtient un film qui sèche beaucoup trop vite conduisant à la formation d'une poudre qui n'adhère pas sur la peau. De préférence R est choisi dans la gamme de 5 à 15.

[0013] Cette composition est en particulier une composition cosmétique ou dermatologique. Elle contient donc des ingrédients compatibles avec la peau.

[0014] Cette composition, en plus, des avantages mentionnés précédemment, peut être transparente (à savoir procurer un maquillage naturel), capable d'homogénéiser la couleur de la peau instantanément et de façon durable (un jour environ, même en se lavant). Le film obtenu présente, en outre, l'avantage de se démaquiller de façon aisée avec un démaquillant classique (lotion ou lait démaquillant). Par ailleurs, ces compositions sont très stables : aucune décantation et/ou déphasage au bout de 2 mois à 45°C et au bout de 3 ans à température ambiante.

[0015] La composition de l'invention est parfaitement bien adaptée au soin et à la protection des mains.

[0016] La quantité de polymère doit être suffisante pour former sur la peau du visage et/ou du corps, y compris le cou, les pieds et les mains, un film apte à piéger les matières colorantes en vue de limiter, voire supprimer, leur transfert sur un support avec lequel le film est mis en contact. La quantité de polymère est notamment fonction de la quantité de matières colorantes contenue dans la composition. En pratique, la quantité de polymère est supérieure à 2 % en poids (en matière active), par rapport au poids total de la composition.

[0017] Un autre objet de l'invention est l'utilisation dans une composition cosmétique ou pour la fabrication d'une composition physiologiquement acceptable de particules de polymère dispersées et stabilisées en surface dans une phase grasse liquide, pour diminuer, voire supprimer les taches, les dischromies, les défauts de pigmentation, la couperose et/ou les irrigations sanguines diffuses apparaissant à travers la peau, ladite phase grasse liquide contenant une phase liquide volatile et une phase liquide non volatile, la phase non volatile ayant un paramètre de solubilité $\delta_h \leq 5$ (J/cm³)^{1/2} et le rapport, en poids, phase volatile/phase non volatile allant de 2 à 25, ladite composition contenant une matière colorante.

[0018] L'invention a aussi pour objet un procédé de soin cosmétique ou de maquillage de la peau, consistant à appliquer sur la peau une composition cosmétique telle définie précédemment.

[0019] L'invention a encore pour objet un procédé non thérapeutique (en particulier cosmétique) de camouflage notamment rémanent des taches, des défauts de pigmentation de la peau, des dischromies, de la couperose, des irrigations sanguines diffuses apparaissant à travers la peau et des télangiectasies, consistant à introduire dans une composition contenant une matière colorante, une phase grasse liquide contenant une phase liquide volatile, une phase liquide non volatile et des

particules de polymère dispersées et stabilisées en surface dans ladite phase grasse liquide, la phase non volatile ayant un paramètre de solubilité $\delta_h \leq 5$ (J/cm³)^{1/2} et le rapport, en poids, phase volatile/phase non volatile allant de 2 à 25.

[0020] Avantageusement, la composition contient au moins un ingrédient choisi parmi les actifs cosmétiques, dermatologiques et leurs mélanges. Grâce à la dispersion de particules de polymère stabilisées en surface présente dans la phase grasse liquide, la composition de l'invention permet de limiter, voire supprimer le transfert de la composition et en particulier le transfert des matières colorantes et donc de maintenir ces matières colorantes là où elles ont été déposées, de résister à l'eau, au sébum et à la sueur.

Polymère en dispersion

[0021] Selon l'invention le polymère est insoluble dans la phase grasse même à sa température de ramollissement, à l'inverse d'une cire même d'origine polymérique qui est elle soluble dans la phase grasse à sa température de fusion. Il permet, en outre, la formation d'un dépôt filmogène se présentant sous forme de film isolable, continu et homogène et/ou est caractérisé par l'enchevêtrement des chaînes polymériques. Avec une cire même obtenue par polymérisation on obtient, après fusion dans la phase grasse, une recristallisation.

[0022] Le polymère utilisé dans la présente demande peut être de toute nature. On peut ainsi employer un polymère radicalaire, un polycondensat, voire un polymère d'origine naturelle et leurs mélanges. Le polymère peut être choisi par l'homme du métier en fonction de ses propriétés et selon l'application ultérieure souhaitée pour la composition. De préférence le polymère utilisé est non filmifiable.

[0023] Par polymère non filmifiable, on entend un polymère non capable de former, seul, un film isolable. Ce polymère permet, en association avec la phase non volatile, de former un dépôt continu et homogène sur la peau.

[0024] De façon avantageuse, le polymère se présente sous forme de particules dispersées et stabilisées en surface par au moins un stabilisant.

[0025] Un avantage de l'utilisation d'une dispersion de particules dans une composition de l'invention est que les particules restent à l'état de particules élémentaires, sans former d'agglomérats, dans la phase grasse, ce qui ne serait pas le cas avec des particules minérales de taille nanométrique. Un autre avantage de la dispersion de polymère est la possibilité d'obtenir des compositions très fluides (de l'ordre de 130 centipoises), même en présence d'un taux élevé de polymère.

[0026] Encore un autre avantage d'une telle dispersion est qu'il est possible de calibrer à volonté la taille des particules de polymère, et de moduler leur "polydispersité" en taille lors de la synthèse. Il est ainsi possible d'obtenir des particules de très petite taille, qui sont in-

visibles à l'oeil nu lorsqu'elles sont dans la composition et lorsqu'elles sont appliquées sur la peau. Ceci ne serait pas possible avec des pigments sous forme particulière, leur constitution ne permettant pas de moduler la taille moyenne des particules.

[0027] On a de plus constaté que les compositions selon l'invention, présentent des qualités d'étalement et d'adhésion sur la peau particulièrement intéressantes, ainsi qu'un toucher onctueux et agréable. Ces compositions ont, en outre, l'avantage de se démaquiller facilement notamment avec un lait démaquillant classique. Ceci est tout à fait remarquable puisque les compositions de l'art antérieur à propriétés "sans transfert" élevées sont très difficiles à démaquiller. En général, elles sont vendues avec un produit démaquillant spécifique, ce qui introduit une contrainte supplémentaire pour l'utilisatrice.

[0028] Les compositions selon l'invention comprennent donc avantageusement une dispersion stable de particules généralement sphériques d'au moins un polymère, dans une phase grasse liquide physiologiquement acceptable. Ces dispersions peuvent notamment se présenter sous forme de nanoparticules de polymères en dispersion stable dans ladite phase grasse. Les nanoparticules sont de préférence d'une taille comprise entre 5 et 600 nm, étant donné qu'au-delà d'environ 600 nm, les dispersions de particules deviennent beaucoup moins stables.

[0029] Encore un avantage de la dispersion de polymère de la composition de l'invention est la possibilité de faire varier la température de transition vitreuse (T_g) du polymère ou du système polymérique (polymère plus additif du type plastifiant), et de passer ainsi d'un polymère mou à un polymère plus ou moins dur, permettant de régler les propriétés mécaniques de la composition en fonction de l'application envisagée. La modification de la température de transition vitreuse peut être réalisée notamment avec un des plastifiants usuellement utilisés dans les domaines d'application concernés et notamment parmi les composés susceptibles d'être des solvants du polymère.

[0030] Les polymères utilisables dans la composition de l'invention ont de préférence un poids moléculaire en nombre de l'ordre de 2000 à 10 000 000 et une (T_g) de -100°C à 300°C et mieux de -10° à 50°C.

[0031] Lorsque le polymère présente une température de transition vitreuse trop élevée pour l'application souhaitée, on peut lui associer un plastifiant de manière à abaisser cette température du mélange utilisé. Le plastifiant peut être choisi parmi les plastifiants usuellement utilisés dans le domaine d'application et notamment parmi les composés susceptibles d'être des solvants du polymère.

[0032] Parmi les polymères filmifiants, on peut citer des homopolymères ou des copolymères radicalaires, acryliques ou vinyliques, de préférence ayant une T_g inférieure ou égale à la température de la peau et notamment inférieure ou égale à 40°C et notamment allant

de -10° à 30°C.

[0033] Parmi les polymères non filmifiants utilisables dans l'invention, on peut citer des homopolymères ou copolymères radicalaires, vinyliques ou acryliques, éventuellement réticulés, ayant de préférence une T_g supérieure ou égale à 40°C et notamment allant de 45 à 150°C.

[0034] Par polymère radicalaire, on entend un polymère obtenu par polymérisation de monomères à insaturation notamment éthylénique, chaque monomère étant susceptible de s'homopolymériser (à l'inverse des polycondensats). Les polymères radicalaires peuvent être notamment des polymères ou des copolymères, vinyliques, notamment des polymères acryliques.

[0035] Les polymères vinyliques peuvent résulter de la polymérisation de monomères à insaturation éthylénique ayant au moins un groupement acide et/ou des esters de ces monomères acides et/ou des amides de ces acides.

[0036] Comme monomère porteur de groupement acide, on peut utiliser des acides carboxyliques insaturés α,β -éthyléniques tels que l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide crotonique, l'acide maléique, l'acide itaconique. On utilise de préférence l'acide (méth)acrylique et l'acide crotonique, et plus préférentiellement l'acide (méth)acrylique.

[0037] Les esters de monomères acides sont avantageusement choisis parmi les esters de l'acide (méth)acrylique (encore appelé les (méth)acrylates), comme les (méth)acrylates d'alkyle, en particulier d'alkyle en C_1 - C_{20} , de préférence en C_1 - C_8 , les (méth)acrylates d'aryle, en particulier d'aryle en C_6 - C_{10} , les (méth)acrylates d'hydroxyalkyle, en particulier d'hydroxyalkyle en C_2 - C_6 . Comme (méth)acrylates d'alkyle, on peut citer le (méth)acrylate de méthyle, d'éthyle, de butyle, d'isobutyle, d'éthyl-2 hexyle et le lauryle. Comme (méth)acrylates d'hydroxyalkyle, on peut citer le (méth)acrylate d'hydroxyéthyle, le (méth)acrylate de 2-hydroxypropyle. Comme (méth)acrylates d'aryle, on peut citer l'acrylate de benzyle ou de phényle.

[0038] Les esters de l'acide (méth)acrylique particulièrement préférés sont les (méth)acrylates d'alkyle.

[0039] Comme polymère radicalaire, on utilise de préférence les copolymères d'acide (méth)acrylique et de (méth)acrylate d'alkyle, notamment d'alkyle en C_1 - C_4 . Plus préférentiellement, on peut utiliser les acrylates de méthyle éventuellement copolymérisés avec l'acide acrylique.

[0040] Comme amides des monomères acides, on peut citer les (méth)acrylamides, et notamment les N-alkyl (méth)acrylamides, en particulier d'alkyl en C_2 - C_{12} tels que le N-éthyl acrylamide, le N-t-butyl acrylamide, le N-octyl acrylamide ; les N-dialkyl (C_1 - C_4) (méth)acrylamides.

[0041] Les polymères vinyliques peuvent également résulter de la polymérisation de monomères à insaturation éthylénique ayant au moins un groupe amine, sous forme libre ou bien partiellement ou totalement neutra-

lisée, ou bien encore partiellement ou totalement quaternisée. De tels monomères peuvent être par exemple le (méth)acrylate de diméthylaminoéthyle, le méthacrylamide de diméthylaminoéthyl, la vinylamine, la vinylpyridine, le chlorure de diallyldiméthylammonium.

[0042] Les polymères vinyliques peuvent également résulter de l'homopolymérisation ou de la copolymérisation d'au moins un monomère choisi parmi les esters vinyliques et les monomères styréniques. En particulier, ces monomères peuvent être polymérisés avec des monomères acides et/ou leurs esters et/ou leurs amides, tels que ceux mentionnés précédemment. Comme exemple d'esters vinyliques, on peut citer l'acétate de vinyle, le propionate de vinyle, le néodécanoate de vinyle, le pivalate de vinyle, le benzoate de vinyle et le t-butyl benzoate de vinyle. Comme monomères styréniques, on peut citer le styrène et l'alpha-méthyl styrène.

[0043] La liste des monomères donnée n'est pas limitative et il est possible d'utiliser tout monomère connu de l'homme du métier entrant dans les catégories de monomères acryliques et vinyliques (y compris les monomères modifiés par une chaîne siliconée).

[0044] Comme autres monomères vinyliques, on peut encore citer :

- la N-vinylpyrrolidone, la vinylcaprolactame, les vinyl N-alkyl(C₁-C₆) pyrroles, les vinyl-oxazoles, les vinyl-thiazoles, les vinylpyrimidines, les vinylimidazoles,
- les oléfines tels que l'éthylène, le propylène, le butylène, l'isoprène, le butadiène.

[0045] Le polymère vinylique peut être réticulé à l'aide de monomère difonctionnel, notamment comprenant au moins deux insaturations éthyléniques, tel que le diméthacrylate d'éthylène glycol ou le phtalate de diallyle.

[0046] De façon non limitative, les polymères de l'invention peuvent être choisis parmi, les polymères ou copolymères suivants : polyuréthanes, polyuréthanes-acryliques, polyurées, polyurée-polyuréthanes, polyester-polyuréthanes, polyéther-polyuréthanes, polyesters, polyesters amides, polyesters à chaîne grasse, alkydes ; polymères ou copolymères acryliques et/ou vinyliques ; copolymères acryliques-silicone ; polyacrylamides ; polymères siliconés, polymères fluorés et leurs mélanges.

Phase grasse liquide

[0047] La phase grasse liquide dans laquelle est dispersé le polymère, peut être constituée de toute huile cosmétiquement ou dermatologiquement acceptable, et de façon plus générale physiologiquement acceptable, notamment choisie parmi les huiles d'origine minérale, animale, végétale ou synthétique, carbonées, hydrocarbonées, fluorées et/ou siliconées, seules ou en mélange dans la mesure où elles forment un mélange homogène et stable et où elles sont compatibles avec

l'utilisation envisagée, l'une de ses huiles au moins ayant un paramètre de solubilité $\delta_h \leq 5$. Cette huile ou ces huiles de paramètre de solubilité $\delta_h \leq 5$, qui seront appelées huiles primaires, sont compatibles avec la matière colorante et les particules de polymère, c'est-à-dire qu'elle évitent notamment toute ségrégation de ces particules de polymère et de cette matière colorante. Ces huiles primaires permettent, en outre, une solubilisation des huiles de paramètre de solubilité $\delta_h > 5$, appelées huiles secondaires, rendant ainsi ces huiles compatibles avec les particules de polymère et la matière colorante.

[0048] La définition des corps gras dans l'espace de solubilité tridimensionnel selon HANSEN est décrite dans l'article de C. M. HANSEN : "The three dimensional solubility parameters" J. Paint Technol. 39, 105 (1967) et dans l'article "Solubility parameter values" de Eric A. Grulke de l'ouvrage "Polymer Handbook" 3^{ème} édition, Chapitre VII, pages 519-559.

[0049] Selon cet espace de Hansen : δ_h caractérise les forces d'interactions spécifiques (type liaisons hydrogène, acide/base, donneur/accepteur, etc...).

[0050] Comme huile primaire non volatile utilisable dans l'invention, on peut citer les huiles apolaires ou peu polaires, c'est-à-dire les huiles comportant une chaîne alkyle notamment en C₃-C₄₀. Comme exemple d'huile primaire, on peut citer :

- les hydrocarbures linéaires ou ramifiés tels que les huiles de paraffine, de vaseline et de naphthalène légères, la lanoline ;
- les huiles hydrocarbonées d'origine animale comme le squalène ;
- les huiles hydrocarbonées végétales telles que les triglycérides liquides d'acides gras de 4 à 10 atomes de carbone comme les huiles de tournesol, d'olive, de bourrache, de maïs, de son de riz, de germes de blé, de soja, de courge, de rosier muscat, de pépins de cassis, de sésame, de noisette, d'abricot, d'ara-ra, de macadamia, d'avocat, de jojoba, de limnantes alba raffinée ;
- les esters et les éthers de synthèse notamment d'acides gras comme les huiles de formule R₁CO (O)_xR₂ dans laquelle R₁ représente le reste d'un acide comportant de 2 à 29 atomes de carbone avec x valant 0 ou 1 et R₂ représente une chaîne hydrocarbonée contenant de 3 à 30 atomes de carbone comme par exemple l'acétyl-citrate de tributyle, l'érucate d'oléyle, le béhénate d'octyl-2 dodécyle, le citrate de tri-iso-arachidyle, le stéaroyl-stéarate d'isocétyle ou d'octyldodécanyle, l'acétate de n-propyle, le tri-méllitate de tri-décyle, le dodécane di-oléate ou le stéarate de di-iso-cétyle, le propionate d'arachidyle, le dibutyl phtalate, le carbonate de propylène, le pentanoate d'octyldodécyle ; les esters de polyol comme la vitamine F, l'isostéarate de sorbitane, le triisostéarate de glycérine ou de diglycérine ;

- les huiles siliconées telles que les polydiméthylsiloxanes (PDMS), comportant éventuellement une chaîne alkyle ou alcoxy en C₃-C₄₀ ou une chaîne phénylée telle que les phényltriméthicones, les polyalkylméthylsiloxanes, éventuellement fluorés comme les polyméthyltrifluoro-propyldiméthylsiloxanes, ou par des groupements fonctionnels tels que des groupements hydroxyle, thiol et/ou amine ; les polysiloxanes modifiés par des acides gras, des alcools gras ou des polyoxyalkylènes, les silicones fluorées, les huiles perfluorées ;
- leurs mélanges.

[0051] Ces huiles primaires non volatiles peuvent représenter de 1 à 15 % du poids total de la composition et mieux de 5 à 10 %.

[0052] A ces huiles primaires, on peut éventuellement ajouter une ou plusieurs huiles secondaires choisies parmi les hydrocarbures linéaires ou ramifiés comme le polyisobutylène hydrogéné ; les esters d'acide gras de 7 à 29 atomes de carbone comme le malate de diisostéaryle, le palmitate d'isopropyle, l'adipate de diisopropyle, les triglycérides des acides caprylique/caprique comme ceux vendus par la société Stearinerie Dubois ou ceux vendus sous les dénominations Miglyol 810, 812 et 818 par la société Dynamit Nobel, l'huile de beurre de karité, le myristate d'isopropyle, le stéarate de butyle, le laurate d'hexyle, l'adipate de diisopropyle, l'isononate d'isononyle, le laurate de 2-hexyl-décyle, le palmitate de 2-octyl-décyle, le myristate ou le lactate de 2-octyl-dodécyle, le succinate de 2-diéthyl-hexyle, le palmitate d'éthyl-2hexyle, le stéarate d'octyl-2-dodécyle, l'huile de ricin ; les esters d'acide lanolique, d'acide laurique, d'acide stéarique ; les alcools gras supérieurs (de 7 à 29 atomes de carbone) tels que l'alcool stéarylique, l'alcool linoléique ou linolénique, l'alcool isostéarique, l'octyl 2-dodécanol, le décanol, le dodécanol, l'octadécanol ou l'alcool oléique ; les acides gras supérieurs (de 7 à 29 atomes de carbone) tels que l'acide myristique, l'acide palmitique, l'acide stéarique, l'acide béhénique, l'acide oléique, l'acide linoléique, l'acide linolénique ou l'acide isostéarique ; leurs mélanges.

[0053] Ces huiles secondaires peuvent représenter de 0 à 10 % du poids total de la composition et mieux de 0 à 5 %.

[0054] Selon l'invention, on peut, en outre, utiliser une ou plusieurs huiles volatiles à température ambiante et pression atmosphérique. Ces huiles volatiles facilitent, notamment, l'application de la composition sur la peau. Ces huiles peuvent être des huiles hydrocarbonées, des huiles siliconées comportant éventuellement des groupements alkyle ou alcoxy pendants ou en bout de chaîne siliconée, des esters d'acide et d'alcool inférieurs (en C₁ à C₈).

[0055] Comme huile de silicone volatile utilisable dans l'invention, on peut citer les silicones linéaires ou cycliques ayant une viscosité à température ambiante inférieure à 8 cSt et ayant notamment de 2 à 7 atomes

de silicium, ces silicones comportant éventuellement des groupes alkyle ou alcoxy ayant de 1 à 10 atomes de carbone. Comme huile de silicone volatile utilisable dans l'invention, on peut citer notamment l'octaméthylcyclotétrasiloxane, le décaméthylcyclopentasiloxane, le dodécaméthylcyclohexasiloxane, l'heptaméthylhexyltrisiloxane, l'heptaméthyl-octyltrisiloxane, l'octaméthyltrisiloxane, le décaméthyl-tétrasiloxane et leurs mélanges.

[0056] Comme autre huile volatile utilisable dans l'invention, on peut citer notamment les huiles isoalcane (appelées aussi isoparaffines) en C₈-C₁₆ comme l'isododécane, l'isodécane, l'isohexadécane et par exemple les huiles vendus sous les noms commerciaux d'ISO-PARs', de PERMETYLS et notamment l'isododécane (PERMETYLS 99 A), les esters ramifiés en C₈-C₁₆ comme le néo pentanoate d'iso-hexyle, et leurs mélanges.

[0057] De préférence, on utilise comme huile volatile une ou plusieurs huiles ayant un paramètre de solubilité $\delta_h \leq 5$ et notamment l'isododécane et les isoparaffines en C₈-C₁₆.

[0058] Ces huiles volatiles représentent notamment de 5 à 85 % du poids total de la composition, et mieux de 20 à 75 %.

[0059] Le choix du milieu non aqueux est effectué par l'homme du métier en fonction de la nature des monomères constituant le polymère et/ou de la nature du stabilisant, comme indiqué ci-après.

[0060] La dispersion de polymère peut être fabriquée comme décrit dans le document EP-A-749747. La polymérisation peut être effectuée en dispersion, c'est-à-dire par précipitation du polymère en cours de formation, avec protection des particules formées avec un stabilisant.

[0061] On prépare donc un mélange comprenant les monomères initiaux ainsi qu'un amorceur radicalaire. Ce mélange est dissous dans un solvant appelé, dans la suite de la présente description, "solvant de synthèse". Lorsque la phase grasse est une huile non volatile, on peut effectuer la polymérisation dans un solvant organique apolaire (solvant de synthèse) puis ajouter l'huile non volatile (qui doit être miscible avec ledit solvant de synthèse) et distiller sélectivement le solvant de synthèse.

[0062] On choisit donc un solvant de synthèse tel que les monomères initiaux, et l'amorceur radicalaire, y sont solubles, et les particules de polymère obtenu y sont insolubles afin qu'elles y précipitent lors de leur formation. En particulier, on peut choisir le solvant de synthèse parmi les alcanes tels que l'heptane, l'isododécane ou le cyclohexane.

[0063] Lorsque la phase grasse choisie contient une huile volatile, on peut directement effectuer la polymérisation dans ladite huile qui joue donc également le rôle de solvant de synthèse. Les monomères doivent également y être solubles, ainsi que l'amorceur radicalaire, et le polymère obtenu doit y être insoluble.

[0064] Les monomères sont de préférence présents dans le solvant de synthèse, avant polymérisation, à rai-

son de 5-20% en poids du mélange réactionnel. La totalité des monomères peut être présente dans le solvant avant le début de la réaction, ou une partie des monomères peut être ajoutée au fur et à mesure de l'évolution de la réaction de polymérisation.

[0065] L'amorceur radicalaire peut être notamment l'azo-bis-isobutyronitrile ou le tertiobutylperoxy-2-éthyl hexanoate.

Stabilisant

[0066] Les particules de polymère sont stabilisées en surface, au fur et à mesure de la polymérisation, grâce à un stabilisant qui peut être un polymère séquencé, un polymère greffé, et/ou un polymère statistique, seul ou en mélange. La stabilisation peut être effectuée par tout moyen connu, et en particulier par ajout direct du polymère séquencé, polymère greffé et/ou polymère statistique, lors de la polymérisation.

[0067] Le stabilisant est de préférence également présent dans le mélange avant polymérisation. Toutefois, il est également possible de l'ajouter en continu, notamment lorsqu'on ajoute également les monomères en continu.

[0068] On peut utiliser 2-30% en poids de stabilisant par rapport au mélange initial de monomères, et de préférence 5-20% en poids.

[0069] Lorsqu'on utilise un polymère greffé et/ou séquencé en tant que stabilisant, on choisit le solvant de synthèse de telle manière qu'au moins une partie des greffons ou séquences dudit polymère-stabilisant soit soluble dans ledit solvant, l'autre partie des greffons ou séquences n'y étant pas soluble. Le polymère-stabilisant utilisé lors de la polymérisation doit être soluble ou dispersible, dans le solvant de synthèse. De plus, on choisit de préférence un stabilisant dont les séquences ou greffons insolubles présentent une certaine affinité pour le polymère formé lors de la polymérisation.

[0070] Parmi les polymères greffés, on peut citer les polymères siliconés greffés avec une chaîne hydrocarbonée ; les polymères hydrocarbonés greffés avec une chaîne siliconée.

[0071] Conviennent également les copolymères greffés ayant par exemple un squelette insoluble de type polyacrylique avec des greffons solubles de type acide poly-12-(hydroxystéarique).

[0072] Ainsi on peut utiliser des copolymères blocs greffés ou séquencés comprenant au moins un bloc de type polyorganosiloxane et au moins un bloc d'un polymère radicalaire, comme les copolymères greffés de type acrylique/silicone qui peuvent être employés notamment lorsque le milieu non aqueux est siliconé.

[0073] On peut aussi utiliser des copolymères blocs greffés ou séquencés comprenant au moins un bloc de type polyorganosiloxane et au moins un polyéther. Le bloc polyorganopolysiloxane peut être notamment un polydiméthylsiloxane ou bien encore un poly alkyl(C₂-C₁₈) méthyl siloxane ; le bloc polyéther peut être un poly

alkylène en C₂-C₁₈, en particulier polyoxyéthylène et/ou polyoxypropylène. En particulier, on peut utiliser les diméthicones copolyol ou des alkyl (C₂-C₁₈) diméthicones copolyol tels que ceux vendus sous la dénomination "DOW CORNING 3225C" par la société DOW CORNING, les lauryl méthicones tels que ceux vendus sous la dénomination "DOW CORNING Q2-5200 par la société "DOW CORNING".

[0074] Comme copolymères blocs greffés ou séquencés, on peut citer aussi ceux comprenant au moins un bloc résultant de la polymérisation d'au moins un monomère éthylénique, à une ou plusieurs liaisons éthyléniques éventuellement conjugués comme l'éthylène ou les diènes tels que le butadiène et l'isoprène et d'au moins un bloc d'un polymère vinylique et mieux styrénique. Lorsque le monomère éthylénique comporte plusieurs liaisons éthyléniques éventuellement conjuguées, les insaturations éthyléniques résiduelles après la polymérisation sont généralement hydrogénées. Ainsi, de façon connue, la polymérisation de l'isoprène conduit, après hydrogénation, à la formation de bloc éthylène-propylène, et la polymérisation de butadiène conduit, après hydrogénation, à la formation de bloc éthylène-butylène. Parmi ces polymères, on peut citer les copolymères séquencés, notamment de type "dibloc" ou "tribloc" du type polystyrène/polyisoprène (SI), polystyrène/polybutadiène (SB) tels que ceux vendus sous le nom de 'LUVITOL HSB' par BASF, du type polystyrène/copoly(éthylène-propylène) (SEP) tels que ceux vendus sous le nom de 'KRATON' par Shell Chemical Co ou encore du type polystyrène/copoly(éthylène-butylène) (SEB). En particulier, on peut utiliser le Kraton G1650 (SEBS), le Kraton G1651 (SEBS), le Kraton G1652 (SEBS), le Kraton G1657X (SEBS), le Kraton G1701X (SEP), le Kraton G1702X (SEP), le Kraton G1726X (SEB), le Kraton D-1101 (SBS), le Kraton D-1102 (SBS), le Kraton D-1107 (SIS). Les polymères sont généralement appelés des copolymères de diènes hydrogénés ou non.

[0075] On peut aussi utiliser les Gelled Permethyl 99A-750, 99A-753-59 et 99A-753-58 (mélange de tribloc et de polymère en étoile), Versagel 5960 de chez Penreco (tribloc + polymère en étoile); OS129880, OS129881 et OS84383 de chez Lubrizol (copolymère styrène/méthacrylate).

[0076] Comme copolymères blocs greffés ou séquencés comprenant au moins un bloc résultant de la polymérisation d'un monomère à une ou plusieurs liaisons éthyléniques comme les diènes et d'au moins un bloc d'un polymère acrylique, on peut citer les copolymères bi- ou triséquencés poly(méthylacrylate de méthyle)/polyisobutylène ou les copolymères greffés à squelette poly(méthylacrylate de méthyle) et à greffons polyisobutylène.

[0077] Comme copolymères blocs greffés ou séquencés comprenant au moins un bloc résultant de la polymérisation d'un monomère à une ou plusieurs liaisons éthyléniques et d'au moins un bloc d'un polyéther tel

dispersion de particules de polyméthacrylate de méthyle stabilisées en surface dans de l'isododécane par un copolymère dibloc séquencé polystyrène/copoly(éthylène-propylène) vendu sous le nom de KRATON G1701 (Shell), ayant un taux de matière sèche de 19,7% en poids et une taille moyenne des particules de 135 nm (polydispersité : 0,05) et une Tg de 100°C. Ce copolymère est non filmifiable à température ambiante.

Exemple 2 de « fond de teint »

[0105] On prépare la composition suivante :

· dispersion de l'exemple 1	83 g
· huile d'amandes d'abricot	8 g
· charges (amidon ou talc)	3,5 g
· oxyde de titane	4 g
· oxyde de fer noir	0,1 g
· oxyde de fer rouge	0,4 g
· oxyde de fer jaune	1 g

[0106] Ce fond de teint est préparé de la façon suivante : incorporation des corps gras, et des pigments et charges pour effectuer une bonne dispersion des charges et pigments puis ajout de la dispersion de polymère, à température ambiante (25°C). L'huile non volatile utilisée a un paramètre de solubilité δ_h de 2.

[0107] Ce fond de teint fluide, s'étale bien, est non collant, non gras, sans transfert, et camoufle parfaitement bien les taches du visage et des mains.

[0108] Un test sensoriel a été effectué avec ce fond de teint par plusieurs expertes ; il a été reconnu confortable et camouflant parfaitement bien les taches. Son démaquillage par un démaquillant classique (Galateis de Chez Lancôme), sans laisser de traces a été jugé satisfaisant.

[0109] Ses propriétés de rémanence ont été testées de la façon suivante : dépôt d'une couche mince (d'environ 2mg/cm²) sur un substrat de Vitroskin, trempage dans de l'eau du robinet pendant 20 min. à 28°C. Après, ce trempage dans l'eau chaude, il restait toujours du fond de teint. Ce fond de teint présente bien des propriétés de rémanence à l'eau, permettant son utilisation pour le camouflage permanent des taches des mains.

[0110] En outre, ce fond de teint est parfaitement stable dans le temps, puisque placé dans une étuve pendant 2 mois à 45 °C, aucune ségrégation n'est notée. De même au bout de 3 ans à température ambiante (25°C), aucune ségrégation n'est notée.

Revendications

1. Composition susceptible d'être appliquée sur la peau, se présentant sous forme anhydre, comprenant une phase grasse liquide, des particules de polymère dispersées et stabilisées en surface dans ladite phase grasse liquide et une matière colorante,

la phase grasse liquide contenant une phase liquide volatile et une phase liquide non volatile, la phase non volatile ayant un paramètre de solubilité $\delta_h \leq 5$ (J/cm³)^{1/2} et le rapport, en poids, phase volatile/phase non volatile allant de 2 à 25.

2. Composition selon la revendication 1, dans laquelle le polymère se présente sous forme de particules dispersées et stabilisées en surface par au moins un stabilisant.

3. Composition selon l'une des revendications précédentes, dans laquelle le polymère est choisi parmi les polymères radicalaires, les polycondensats, les polymères d'origine naturelle et leurs mélanges.

4. Composition selon l'une des revendications précédentes, dans laquelle le polymère est choisi parmi les polyuréthanes, polyuréthanes-acryliques, polyurées, polyurée-polyuréthanes, polyester-polyuréthanes, polyéther-polyuréthanes, polyesters, polyesters amides, polyesters à chaîne grasse, alkydes ; polymères ou copolymères acryliques et/ou vinyliques ; copolymères acryliques-silicone ; polyacrylamides ; polymères siliconés, polymères fluorés et leurs mélanges.

5. Composition selon l'une des revendications précédentes, dans laquelle le polymère est non filmifiable.

6. Composition selon l'une des revendications précédentes, dans laquelle la phase grasse liquide est constitué d'huiles d'origine minérale, animale, végétale ou synthétique, carbonées, hydrocarbonées, fluorées et/ou siliconées, seules ou en mélange, l'une au moins de ces huiles ayant un paramètre de solubilité $\delta_h \leq 5$ (J/cm³)^{1/2}.

7. Composition selon l'une des revendications précédentes, dans laquelle la phase grasse liquide non volatile est choisie parmi :

- les hydrocarbures linéaires ou ramifiés,
- les huiles hydrocarbonées d'origine animale,
- les huiles hydrocarbonées végétales telles que les triglycérides liquides d'acides gras de 4 à 10 atomes de carbone,
- les esters et les éthers de synthèse notamment d'acides gras comme les huiles de formule $R_1CO(O)_xR_2$ dans laquelle R_1 représente le reste d'un acide comportant de 2 à 29 atomes de carbone et R_2 représente une chaîne hydrocarbonée contenant de 3 à 30 atomes de carbone et x vaut de 0 ou 1,
- les esters de polyol,
- les huiles siliconées,
- les polysiloxanes modifiés par des acides gras,

- des alcools gras ou des polyoxyalkylènes,
- les silicones fluorées,
 - les huiles perfluorées,
 - leurs mélanges.
8. Composition selon l'une des revendications précédentes, dans laquelle la phase grasse liquide non volatile est choisie parmi :
- les huiles de paraffine, de vaseline et de naphthalène légères, la lanoline,
 - le squalène ;
 - les huiles de tournesol, d'olive, de bourrache, de maïs, de son de riz, de germes de blé, de soja, de courge, de rosier muscat, de pépins de cassis, de sésame, de noisette, d'abricot, d'ara-ra, de macadamia, d'avocat, de jojoba, de limnanthes alba raffinée,
 - l'acétyl-citrate de tributyle, l'érucate d'oléyle, le béhénate d'octyl-2 dodécyle, le citrate de tri-iso-arachidyle, le stéaroyl-stéarate d'isocétyle ou d'octyldodécanyle, l'acétate de n-propyle, le tri-méllitate de tri-décyle, le dodécane di-oléate ou le stéarate de di-iso-cétyle, le propionate d'arachidyle, le dibutyl phthalate, le carbonate de propylène, le pentanoate d'octyldodécyle,
 - la vitamine F, l'isostéarate de sorbitane, le triisostéarate de glycérine ou de diglycérine,
 - les polydiméthylsiloxanes (PDMS), comportant une chaîne alkyle ou alcoxy en C₃-C₄₀ ou une chaîne phénylée telle que les phényltriméthico-nes, les polyalkylméthylsiloxanes, éventuelle-ment fluorés comme les polyméthyltrifluoro-propyldiméthylsiloxanes, ou par des groupe-ments fonctionnels tels que des groupements hydroxyle, thiol et/ou amine,
 - et leurs mélanges.
9. Composition selon l'une des revendications précé-dentes, dans laquelle le rapport en poids de phase volatile/phase non volatile est choisi dans la gamme de 5 à 15.
10. Composition selon l'une des revendications précé-dentes, caractérisée en ce que la phase grasse li- quide volatile contient au moins une huile choisie parmi les isoalcanes en C₈-C₁₆ et les esters rami- fiés en C₈-C₁₆ et leurs mélanges
11. Composition selon l'une des revendications précé- dentes, dans laquelle la phase grasse liquide non volatile représente de 1 à 15 % du poids total de la composition.
12. Composition selon l'une des revendications 2 à 11, dans laquelle le stabilisant est choisi parmi les po- lyères séquencés, les polymères greffés, les po- lyères statistiques et leurs mélanges.
13. Composition selon la revendication 12, dans laquel- le le stabilisant est choisi parmi les polymères sili- conés greffés avec une chaîne hydrocarbonée ; les polymères hydrocarbonés greffés avec une chaîne siliconée ; les copolymères greffés ayant un sque- lette insoluble de type polyacrylique avec des gref- fons solubles de type acide poly-12 (hydroxystéarique) ; les copolymères blocs greffés ou séquencés comprenant au moins un bloc de type polyorganosiloxane et au moins un bloc d'un poly- mère radicalaire ; les copolymères blocs greffés ou séquencés comprenant au moins un bloc de type polyorganosiloxane et au moins d'un polyéther ; les copolymères d'acrylates ou de méthacrylates d'alk- yle en C₁-C₄, ou d'acrylates ou de méthacrylates d'alkyle en C₈-C₃₀ ; les copolymères blocs greffés ou séquencés comprenant au moins un bloc résul- tant de la polymérisation d'un monomère à une ou plusieurs liaisons éthyléniques et au moins un bloc d'un polymère vinylique ; les copolymères blocs greffés ou séquencés comprenant au moins un bloc résultant de la polymérisation d'un monomère à une ou plusieurs liaisons éthyléniques et au moins un bloc d'un polymère acrylique ; les copolymères blocs greffés ou séquencés comprenant au moins un bloc résultant de la polymérisation d'un mono- mère à une ou plusieurs liaisons éthyléniques et au moins un bloc d'un polyéther.
14. Composition selon la revendication 12 ou 13, ca- ractérisée en ce que le stabilisant est un polymère bloc greffé ou séquencé, comprenant au moins un bloc résultant de la polymérisation de monomère à une ou plusieurs liaisons éthyléniques et au moins un bloc d'un polymère vinylique ou comprenant un bloc polyoxypropyléné et/ou oxyéthyléné et un bloc résultant de la polymérisation d'un siloxane.
15. Composition selon l'une des revendications précé- dentes, comprenant, en outre, au moins une phase grasse additionnelle choisie parmi les cires, les gommes et/ou les corps gras pâteux, d'origine vé- gétale, animale, minérale, de synthèse, ou siliconé, et leurs mélanges.
16. Composition selon l'une des revendications précé- dentes, caractérisée en ce que la matière colorante comprend des composés pulvérulents choisis par- mi les pigments et/ou les nacres et/ou des colorants lipophiles.
17. Composition selon l'une des revendications précé- dentes caractérisée en ce qu'elle contient, de plus, des charges.
18. Composition selon la revendication 16, caractéri- sée en ce que les composés pulvérulents représen- tent jusqu'à 30 % du poids total de la composition.

19. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que le polymère représente (en matière sèche) jusqu'à 30 % du poids total de la composition. 5
20. Composition selon l'une des revendications précédentes, se présentant sous forme d'un gel anhydre.
21. Composition selon l'une des revendications précédentes, se présentant sous la forme d'un produit de soin et/ou de maquillage de la peau. 10
22. Composition selon l'une des revendications précédentes, se présentant sous la forme d'un fond de teint, d'un fard à joues ou à paupières, d'une crème de soin ou de protection de la peau, d'un produit de soin ou de maquillage du corps, d'une crème solaire ou de bronzage artificiel de la peau. 15
23. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'elle contient, en outre, au moins un actif cosmétique ou dermatologique. 20
24. Utilisation dans une composition cosmétique ou pour la fabrication d'une composition physiologiquement acceptable de particules de polymère dispersées et stabilisées en surface dans une phase grasse liquide, pour diminuer, voire supprimer les taches, les dischromies, les défauts de pigmentation, la couperose et/ou les irrigations sanguines diffuses apparaissant à travers la peau, ladite phase grasse liquide contenant une phase liquide volatile et une phase liquide non volatile, la phase non volatile ayant un paramètre de solubilité $\delta_h \leq 5$ (J/cm³)^{1/2} et le rapport, en poids, phase volatile/phase non volatile allant de 2 à 25, ladite composition contenant une matière colorante. 25
30
35
25. Procédé non thérapeutique et en particulier cosmétique de camouflage notamment rémanent des taches, des défauts de pigmentation de la peau, des dischromies, de la couperose, des irrigations sanguines diffuses apparaissant à travers la peau et des télangiectasies, consistant à introduire dans une composition contenant une matière colorante, une phase grasse liquide contenant une phase liquide volatile, une phase liquide non volatile et des particules de polymère dispersées et stabilisées en surface dans ladite phase grasse liquide, la phase non volatile ayant un paramètre de solubilité $\delta_h \leq 5$ (J/cm³)^{1/2} et le rapport, en poids, phase volatile/phase non volatile allant de 2 à 25. 40
45
50

55



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande

EP 00 40 0916

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.7)
A	EP 0 797 976 A (UNILEVER PLC ; UNILEVER NV (NL)) 1 octobre 1997 (1997-10-01) * exemple 3 *		A61K7/02
A	WO 94 13628 A (OREAL ; GREGOIRE NATHALIE (FR); CANDAU DIDIER (FR); QUEMIN ERIC (FR)) 23 juin 1994 (1994-06-23) * exemples 1,2,4,6,7 *		
A	EP 0 400 546 A (CURTIS HELENE IND INC) 5 décembre 1990 (1990-12-05) * abrégé *		
A	WO 97 01321 A (REVLON CONSUMER PROD CORP) 16 janvier 1997 (1997-01-16) * abrégé *		
A	EP 0 504 066 A (OREAL) 16 septembre 1992 (1992-09-16) * abrégé *		
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.7)
			A61K
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 24 juillet 2000	Examineur Stienon, P
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire			

EPO FORM 1503 03 82 (P04C02)

THIS PAGE BLANK (USPTO)

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET EUROPEEN NO.**

EP 00 40 0916

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche européenne visé ci-dessus.
Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

24-07-2000

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0797976 A	01-10-1997	US 5667770 A	16-09-1997
		AU 1641497 A	02-10-1997
		CA 2199683 A	25-09-1997
		JP 10007527 A	13-01-1998
		ZA 9702494 A	25-09-1998
WO 9413628 A	23-06-1994	FR 2699169 A	17-06-1994
		DE 69313437 D	02-10-1997
		DE 69313437 T	19-02-1998
		EP 0625966 A	30-11-1994
		US 5959137 A	28-09-1999
EP 0400546 A	05-12-1990	AT 98119 T	15-12-1993
		AU 625339 B	09-07-1992
		AU 5516890 A	06-12-1990
		CA 2014633 A	02-12-1990
		DE 69005029 D	20-01-1994
		DE 69005029 T	21-04-1994
		DK 400546 T	14-02-1994
		ES 2060864 T	01-12-1994
		JP 2038046 C	28-03-1996
		JP 3020210 A	29-01-1991
		JP 7074167 B	09-08-1995
		NZ 233893 A	25-10-1991
		US 5444096 A	22-08-1995
		ZA 9005719 A	29-05-1991
WO 9701321 A	16-01-1997	AU 6286296 A	30-01-1997
		CA 2225996 A	16-01-1997
		EP 0835091 A	15-04-1998
		US 5849275 A	15-12-1998
EP 0504066 A	16-09-1992	FR 2673838 A	18-09-1992
		AT 142105 T	15-09-1996
		AU 1552892 A	21-10-1992
		DE 69213280 D	10-10-1996
		DE 69213280 T	03-04-1997
		DK 504066 T	10-02-1997
		ES 2092069 T	16-11-1996
		WO 9216190 A	01-10-1992
		GR 3021650 T	28-02-1997

EPO FORM P460

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82

THIS PAGE BLANK (USPTO)